

УДК 541.64:539(2+3)

**СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ, НАПОЛНЕННОГО
КОРОТКИМИ СТЕКЛОВОЛОКНАМИ**

Товмасян Ю. М., Тополкараев В. А., Берлин Ал. Ал.

Проанализировано влияние структурной организации коротковолокнистого наполнителя (агломерации, средней длины, ориентации) на усиление ПЭВП. Исследованы механические свойства материала при растяжении с постоянной скоростью деформирования и при ударных нагрузках. Обнаружено возрастание степени агломерированности волокон с ростом их относительной длины и степени наполнения.

В современной технике широко применяют термопласти, армированные короткими волокнами. Однако в настоящее время все еще не разработаны достаточно адекватные физические представления о взаимосвязи структурной организации коротковолокнистого наполнителя в композите и конечных прочностных и деформационных свойств материала. Введение коротких волокон в систему приводит к появлению дополнительных фундаментальных структурных параметров, незнание которых существенно осложняет анализ процессов деформирования и разрушения подобных материалов. К числу дополнительных факторов относятся величина объемного заполнения, эффективная длина волокна, распределение по углам ориентации и корреляция ориентации волокон [1–3]. Кроме того, технология получения коротковолокнистых термопластичных композиций приводит к искажению исходного распределения волокон по длинам и формированию достаточно широкого, модифицированного переработкой, распределения [1, 4].

В настоящей работе основное внимание будет уделено еще одному важному структурному параметру дисперсно-наполненной системы, зачастую оказывающемуся вне рамок проводимых исследований, а именно – агломерации волокон и образованию пучков волокон в локальных областях композита. Несомненна роль флуктуации плотности распределения наполнителя в формировании предельных характеристик композита, таких как предел прочности σ , разрывное удлинение ε , ударная вязкость. Анализ структурной организации коротких стекловолокон (КСВ) в термопластичной матрице проводили на основе представлений, разработанных в работах [5, 6].

Механическое смешение порошка ПЭВП и наполнителя проводили на лабораторном турбосмесителе фирмы «Ангер». Композиционные смеси (табл. 1) получали на экструзионной приставке пластографа фирмы «Брабендер» (ФРГ) и экструзионной установке АРП-20-150 (СССР). Затем материал гранулировали с помощью экструдера-пластикатора с осциллирующим шнеком фирмы «Бусс» (Швейцария). Из полученных гранул на литьевом устройстве лабораторного комбайна «Камилл» (Франция) отливали образцы для испытаний в виде лопаток и брусков.

Испытание образцов на растяжение проводили на универсальной испытательной машине «Инстрон-1122» при скорости растяжения 5 мм/мин (по ГОСТ 1162-68). Удельную ударную вязкость определяли по ГОСТ 14235-69 на маятниковом копре МК-02. Результаты механических испытаний усредняли по 50 образцам.

Объемную долю наполнения вычисляли по методу определения содержания золы (ГОСТ 15973-79), распределение КСВ по длинам после переработки определяли из микрофотографий остатков композита после выжигания.

Ориентацию КСВ исследовали путем анализа микрофотографий низкотемпературных сколов вдоль и поперек направления литья образцов. В случае преимущественно одноосной ориентации КСВ вдоль направления литья агломерацию КСВ:

оценивали из микрофотографий низкотемпературных сколов поперек направления литья по методике, аналогичной [5]. Микрофотографии получали на сканирующем электронном микроскопе марки JSM-35C фирмы «Нихон дэнси» (Япония).

В первую очередь при анализе структурной организации композита рассмотрено влияние процесса переработки на функцию распределения волокон по длинам. Результаты расчетов показаны на рис. 1.

При наполнении КСВ с исходным отношением длины к диаметру $\bar{l}/d \approx 1000$ происходит значительное измельчение волокон, причем тем более существенное, чем выше степень наполнения системы; так для материала с 5% КСВ после переработки $\bar{l}/d \approx 80$, а для материала с 15% КСВ — $\bar{l}/d \approx 55$. По-видимому, эта тенденция сохраняется и для более высоких наполнений. В то же время для предварительно измельченных волокон для исходного и переработанного материала $\bar{l}/d \approx 10$.

Из приведенных данных следует, что для рассматриваемой системы ПЭВП — КСВ не следует ожидать высоких эффектов усиления, так как, согласно данным, представленным в работе [3], для полиолефиновых матриц критическая длина волокна превышает несколько меш. и $l_{kp}/d \approx \approx 1000$. Достичь таких длин волокон в композите, полученном обычными экструзионными методами переработки, по-видимому, не удается.

Распределение волокон по углам ориентации анализировали по микрофотографиям низкотемпературных сколов пластин материала в плоскости, параллельной направлению литья образцов (рис. 2, а). Сложная структурная организация волокон в плоскости литья характеризуется двумя областями: приграничный слой материала (~ 1 мм) с высокой степенью ориентации волокон вдоль направления литья и центральная часть, в которой наряду с ориентацией наблюдается более сложное распределение по углам спирального характера. Обусловлено это спецификой течения расплава наполненного полимера в литьевой форме при подготовлении образцов. В целом детальный анализ продольных сколов различных композиций показал, что в случае волокон с исходным значением $\bar{l}/d \approx 10$ наблюдаются лучшее распределение наполнителя в полимерной матрице и более высокая средняя ориентация волокон по сечению образца, чем для длинных волокон с $\bar{l}/d \approx 1000$. Это позволило подойти количественно к определению степени агломерированности КСВ с $\bar{l}/d \approx 10$ в поперечных сколах образцов.

При оценке степени агломерированности волокон анализировали сколы в плоскости, перпендикулярной направлению литья (рис. 2, б), для композиций с $\bar{l}/d \approx 10$ и $\varphi_{\text{масс}} = 10$ и 30%. Результаты приведены в табл. 2. В квадратных скобках приведены данные анализа модельных сколов, генерируемых на ЭВМ методом Монте-Карло в предположении случайного распределения торцов волокон на площадке скола. При этом соблюдалось соответствие масштабов диаметра волокна к площади скола и числа торцов волокон на сколе экспериментальным данным. Из табл. 2 следует, что для предварительно измельченных волокон средняя величина агломерации невысока и распределение волокон близко к статистическому. С увеличением наполнения значительно возрастает величина флуктуаций в распределении волокон ($M_4 = 6,2$), в то время как среднечисленная агломерация меняется слабо ($M_1 = 1,4$). В этом смысле коротковолокнистый наполнитель с $\bar{l}/d \approx 10$ аналогичен стеклосферическому наполнителю, рас-

Таблица 1

Характеристики композиций на основе ПЭ

Компо- зиция	$\varphi_{\text{вес.}}, \%$	$\varphi_{\text{об.}}, \%$	\bar{l}/d	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	Компо- зиция	$\varphi_{\text{вес.}}, \%$	$\varphi_{\text{об.}}, \%$	\bar{l}/d	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$
1	10	5,9	10	1,01	5	30	18,7	1000	1,14
2	30	16,5	10	1,16	6	50	35,3	1000	1,32
3	5	2,6	1000	0,98	7	10	10,5	1	0,93
4	15	8,5	1000	1,04					

Примечание. ПЭ марки ПЭВП 20608-012 (плотность 0,95 $\text{г}/\text{см}^3$). Композиции 1—6 содержат в качестве наполнителя КСВ, композиция 7 наполнена стеклосферами. Диаметр КСВ ~ 6 мкм. Диаметр стеклосфер ~ 35 мкм.

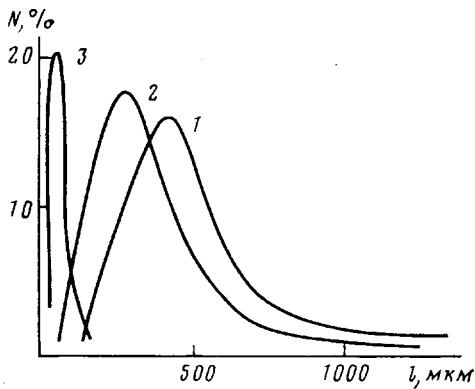


Рис. 1

Рис. 1. Функция распределения КСВ по длинам: 1 – ПЭ + 5% КСВ, $l/d \approx 1000$; 2 – ПЭ + 15% КСВ, $l/d \approx 1000$; 3 – ПЭ + 10% КСВ, $l/d \approx 10$

Рис. 2. Фотографии скола в плоскости, параллельной направлению литья, для композиции ПЭ + 30% КСВ с $l/d \approx 1000$ (а) и в плоскости, перпендикулярной направлению литья, для композиции ПЭ + 10% КСВ с $l/d \approx 10$. $\times 26$ (а), $\times 150$ (б)

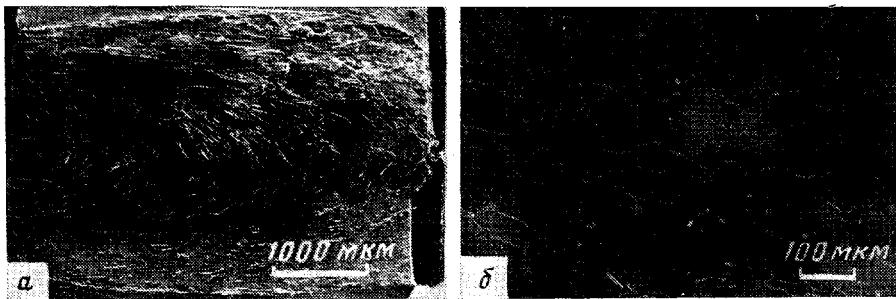


Рис. 2

смотренному в работах [5, 6]. С ростом исходного значения l/d следует ожидать увеличения степени агломерированности волокон в системе и отклонения параметров распределения от случая наполнения стеклосферами, так как предельно достижимая статистически плотная упаковка уменьшается с увеличением соотношения l/d .

Таким образом, рассмотренные композиции в первом приближении характеризуются достаточно высокой степенью ориентации волокон. Существенны наличие широкого распределения по длинам волокон и возрастание степени агломерированности волокон с ростом $\phi_{\text{об}}$ и l/d .

С использованием качественных и количественных данных о структурной организации исследованных композиций в работе сделана попытка установить корреляцию между механическим поведением композита в области малых и предельных деформаций и структурными факторами.

Известно, что при одноосном армировании непрерывными волокнами для модуля справедливо следующее правило смеси:

$$E_{\text{к}} = E_{\text{в}} \varphi_{\text{в}} + E_{\text{м}} (1 - \varphi_{\text{в}}) \quad (1)$$

Таблица 2

Моменты функции распределения по агломератам, вычисленные по методике работы [5]

r_0 , мкм	M_1	M_2	M_3	M_4
3 *	1,1	1,3	1,6	2,1
10 *	1,7 [1,5] 1,4	2,5 [2,2] 2,3	3,9 [3,4] 4,0	5,2 [4,8] 6,2
3 **				

* При $\varphi_{\text{вес}} = 10\%$; ** при $\varphi_{\text{вес}} = 30\%$.

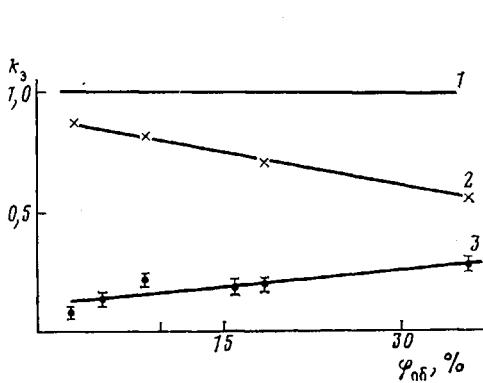


Рис. 3

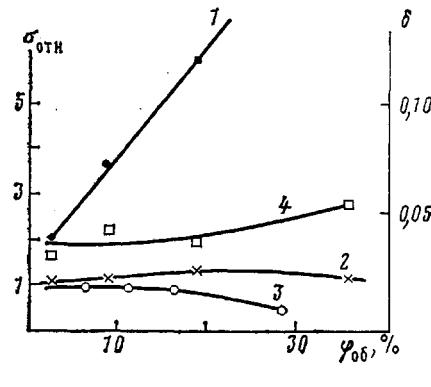


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость k_3 от объемной доли наполнения: 1 – непрерывная схема армирования, 2 – расчет по уравнению (2), 3 – экспериментальная зависимость

Рис. 4. Зависимости относительной прочности $\sigma_{0/\text{TH}}$ – теоретическая кривая (1) и экспериментальные данные для композиций ПЭВП + КСВ (2) и ПЭВП со стеклосферами (3), а также значения коэффициента корреляции δ (4)

При появлении факторов ориентации и длины волокна Кохом [7] предложено модифицированное уравнение

$$E_k = k_s E_b \varphi_b + E_m (1 - \varphi_b), \quad (2)$$

где $k_s = C_0 C_L$, C_0 – фактор ориентации, $C_L = 1 - \frac{\tanh(\beta l/2)}{(\beta l/2)}$ – фактор длины волокна, $\beta = \left[\frac{2\pi G_m}{E_b A_b l_n (R/r)} \right]^{0.5}$, G_m – модуль упругости матрицы при сдвиге, A_b – сечение волокна, R – среднее расстояние между волокнами, r – радиус волокна.

С учетом полной функции распределения волокон по длинам уравнение (2) можно обобщить [1]

$$E_k = C_0 \sum_{j=1}^n E_b (\varphi_b)_j \left[1 - \frac{\tanh \beta l_j / 2}{\beta l_j / 2} \right]^{0.5} + E_m (1 - \varphi_b) \quad (3)$$

На рис. 3 приведена зависимость k_3 от объемной доли наполнения рассмотренных композиций. Из сопоставления теоретической и экспериментальной кривых видно, что эффективность усиления исследованных систем намного ниже ожидаемой. Расчетные значения k_3 получены из уравнения (2) по формуле

$$k_s = C_0 \sum_{j=1}^n \left[1 - \frac{\tanh \beta l_j / 2}{\beta l_j / 2} \right]^{0.5} (\varphi_b)_j, \quad (4)$$

где число разбиений n и значения $(\varphi_b)_j$, l_j брали из функции распределения волокон по длинам (рис. 1), C_0 полагали близким к 1.

В то же время с ростом наполнения наблюдается некоторое возрастание k_s . Как показал структурный анализ, при возрастании наполнения ухудшается ориентация волокон, уменьшается l/d и возрастает агломерированность наполнителя. Первые два фактора однозначно ведут к уменьшению k_s , из чего следует, что для увеличения k_s существенным оказывается наличие в структуре пучков (агломератов) КСВ. По-видимому, более равномерное распределение напряжений в агломерате волокон может приводить к увеличению жесткости системы, однако этот эффект требует детальной теоретической проверки. Полученный для волокнистого наполнителя результат отличается от поведения системы, наполненной стеклосферами [8], где наличие агломератов практически не приводит к возрастанию модуля по отношению к регулярной структуре наполнения. Сущ-

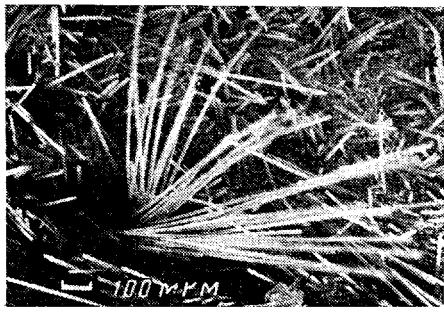


Рис. 5

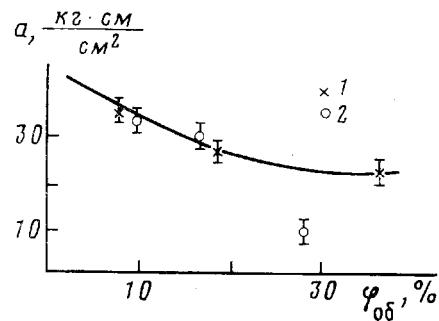


Рис. 6

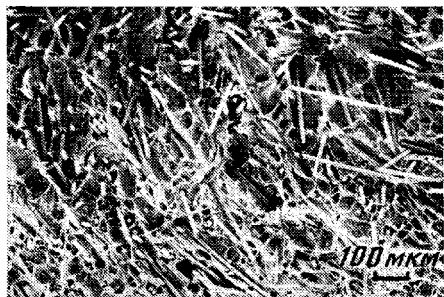


Рис. 7

ственная разница теоретических и экспериментальных значений k_3 , по-видимому, в значительной степени объясняется неправомерностью предположения о том, что в исследованных системах $C_0 \approx 1$.

При анализе поведения композиций в области предельных напряжений рассматривали зависимость предела прочности σ и ударной вязкости образцов без надреза от объемной доли наполнения с учетом структурных факторов. На рис. 4 приведены значения σ для исследованных композиций. Там же указаны относительные прочности для стеклосферического наполнителя. Теоретическая кривая 1 получена из уравнения

$$\sigma_k = \eta \tau (l/d) \varphi_b + \sigma_m (1 - \varphi_b), \quad (5)$$

где значение l/d относится к переработанной композиции, τ — предел текучести на сдвиг матрицы, η — фактор ориентации. Уравнение (5) выведено [3] с учетом критической длины волокна $l_{kp} > l$. При расчете фактор ориентации полагали равным 1. Наблюданное существенное различие теоретической зависимости и экспериментальных данных в значительной степени обусловлено слабой передачей нагрузки на волокно в случае матрицы ПЭВП (уравнение (5) предполагает абсолютную адгезию между компонентами композита) и возможным влиянием неучтенного фактора ориентации. Существенным оказывается падение прочности при больших наполнениях ($\varphi_{00} \approx 36\%$). При таких наполнениях велика вероятность появления в композите больших агломератов волокон (рис. 5), которые приводят к сильному повышению хрупкости системы. Предельные удлинения при этом также резко падают. На такое действие агломератов частиц наполнителя указывает также поведение коэффициента вариации прочности на рис. 4, который возрастает с увеличением наполнения системы.

Интересно сопоставить удельную ударную вязкость a композиций на основе КСВ и стеклосфер (рис. 6). Несмотря на сильное возрастание хрупкости системы за счет агломератов волокон, энергия разрушения оказывается довольно высокой. В данном случае появляется дополнительный канал рассеяния энергии, обусловленный энергетическими затратами на выдергивание волокон из полимерной матрицы. Подтверждение

Рис. 5. Типичный вид агломерата КСВ, $\times 94$ Рис. 6. Зависимость удельной ударной вязкости a от объемной доли наполнения: 1 — ПЭВП + КСВ, 2 — ПЭВП + стеклосфераРис. 7. Фотография поверхности разрушения при ударном испытании композиции ПЭ + 15% КСВ с $l/d \approx 1000$. $\times 100$

высокой концентрации выдернутых волокон легко найти на поверхности разрушения композиций после удара (рис. 7).

Полученные данные свидетельствуют о наличии специфики при оценке влияния структурной организации КСВ на свойства композита по сравнению с дисперсными наполнителями.

Литература

1. *Darlington M. W., Smith G. R.* Fiber Reinforced Materials: Design and Engineering Application, Proc. of the Conference Held by Inst. of Civil Engineers. London, 1977, p. 63.
2. *Darlington M. W., McGinley P. L., Smith G. R.* J. Mater. Sci., 1975, v. 10, p. 906.
3. Промышленные полимерные композиционные материалы/Под ред. Ричардсона М. М.: Химия, 1980. 472 с.
4. *Darlington M. W., Gladwell B. K., Smith G. R.* Polymer, 1977, v. 18, p. 1269.
5. Товмасян Ю. М., Тополкаров В. А., Кнунянц Н. Н., Ошмян В. Г., Берлин Ал. Ал., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 270, № 3, с. 649.
6. Товмасян Ю. М., Тополкаров В. А., Журавлев И. Л., Фридман М. Л., Берлин Ал. Ал., Ениколопов Н. С. Пласт. массы, 1984, № 7, с. 33.
7. Cox H. L. Brit. J. Appl. Phys., 1952, v. 3, p. 72.
8. Маневич Л. И., Ошмян В. Г., Товмасян Ю. М., Тополкаров В. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 270, № 4, с. 806.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24.IX.1984

STRUCTURAL ORGANIZATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE FILLED WITH SHORT GLASS FIBERS

Tovmasyan Yu. M., Topolkaraev V. A., Berlin Al. Al.

S u m m a r y

The influence of structural organization of the short-fiber filler (agglomeration, average length, orientation) on reinforcing of HDPE has been analysed. The mechanical properties of the material under stretching with the constant rate of deformation and under impact loads were studied. Enhancing of the degree of agglomeration of fibers with increase of their relative length and degree of filling was observed.